

SEP 1979

|  |  |
|--|--|
| 684466/38 B06 E36 FARH 15.03.78<br>HOECHST AG *EP ---4-080<br>15.03.78-DT-811181 (19.09.79) CO1b-21/22<br>Nitrous oxide prepn. - by reacting inorganic nitrite and inorganic sulphur dioxide-source, esp. sulphur dioxide, at acid pH  | B(5-C3, 12-C1, 12-C5, 12-D1) E(31-H4). 3 36  |
| <p>D/S: E(BE, DT, FR, GB, IT, NL).</p> <p>N<sub>2</sub>O is prepd. by adding an inorganic nitrite and an inorganic SO<sub>2</sub>-source to an aq. soln. having pH 0-5, pref. at 0-100°C. Mol. ratio nitrite/sulphite is 1:1 to 1:1.5.</p> <p><u>USE</u></p> <p>N<sub>2</sub>O is used in <u>anaesthesia</u> as a <u>narcotic</u>.</p> <p><u>DETAILS</u></p> <p>The SO<sub>2</sub>-source is pref. SO<sub>2</sub> or opt. a sulphite or esp. a bisulphite. SO<sub>2</sub> may be dild. with recycled N<sub>2</sub>O. On using SO<sub>2</sub>, reaction temp. is esp. 20-40°C and nitrite/SO<sub>2</sub> mol. ratio is 1:1.</p> <p>The N<sub>2</sub>O obtd. is purified from contaminants, e.g. N<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub> and steam, by washing with NaOH soln. and alkaline permanganate soln., and then dried. N<sub>2</sub> can be removed by rectifying N<sub>2</sub>O liquefied under pressure.</p> <p>NaNO<sub>2</sub> soln. addn. to the reaction vessel is controlled by measuring the redox potential of the aq. soln., in order</p> | <p>to prevent excess nitrite.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>400 ml 7.77 molar NaNO<sub>2</sub> soln. and 620 ml 5.13 molar NaHSO<sub>3</sub> soln. (mol. ratio bisulphite:nitrite = 1.04) were charged to a reactor and kept at pH 0.5 and 40°C. 42.8 l/hr. steam-satd. N<sub>2</sub>O at 20°C and 1.013 bar were formed. The effluent soln. was free from nitrite. (12pp200)</p> <p>(G) ISR: _____</p> <p>68446B EP---4080</p> |

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 004 080**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79100703.2

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 01 B 21/22**

(22) Anmeldetag: 08.03.79

(30) Priorität: 15.03.78 DE 2811181

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.09.79 Patentblatt 79/19

(94) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Münster, Gerhard, Dr.  
Habichtsweg 1  
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid.

(57) Wenn man zu einer sauren wässrigen Lösung mit pH-Werten von 0-3 gleichzeitig Nitrit und Sulfit im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,5 zugibt, so entsteht Distickstoffmonoxid. Das Verfahren arbeitet bei Temperaturen von 0-100°C. An Stelle von Sulfit läßt sich auch SO<sub>2</sub> einsetzen. Das gebildete gasförmige Distickstoffmonoxid kann durch waschen mit Lauge und alkalischer Permanganat-Lösung von Verunreinigungen (SO<sub>2</sub>, NO) befreit werden.

EP 0 004 080 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 054 Dr.SP/Wa

Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid aus Nitrit und Sulfit.

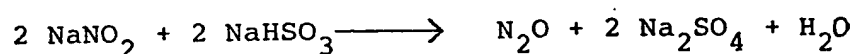
Die Herstellung von Distickstoffmonoxid erfolgt in der  
5 Technik nahezu ausschließlich durch thermische Zersetzung  
von Ammoniumnitrat (Ullmann, Enzyklopädie der technischen  
Chemie, 1964, 3. Auflage, Band 15, Seite 44). Dabei  
werden gewöhnlich Temperaturen von über 100°C, meist  
200 bis 300°C, angewendet. Sofern man dabei nicht in  
10 wässrigen Lösungen arbeitet, besteht die Gefahr der  
unkontrollierten Zersetzung des Ammoniumnitrats, das  
bekanntlich die Eigenschaften eines Sprengstoffs be-  
sitzt. Trotzdem hat sich dieses Verfahren bisher als  
einziges in der Technik eingeführt und läßt sich unter  
15 besonderen Vorkehrungen nahezu risikolos betreiben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung  
von Distickstoffmonoxid, das dadurch gekennzeichnet ist,  
daß man ein anorganisches Nitrit und eine anorganische  
20 SO<sub>2</sub>-Quelle zu einer wässrigen Lösung mit pH-Werten  
von 0 bis 3 zugibt und dabei ein Molverhältnis Nitrit/  
Sulfit von 1 : 1 bis 1 : 1,5 verwendet.

Als anorganische Nitrite eignen sich beispielsweise  
Magnesiumnitrit, insbesondere aber Alkalinitrite, vorzugs-  
25 weise Natriumnitrit.

Als anorganische SO<sub>2</sub>-Quelle eignen sich beispielsweise Kalziumsulfid, Alkalisulfite und Alkalibisulfite, insbesondere Natriumbisulfid. Obwohl Sulfite ebenso gut einsetzbar sind wie Bisulfite, haben sie den Nachteil, daß laufend Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Bereiches von 0 bis 3 zugegeben werden muß. Bei Verwendung von Natriumnitrit und Natriumbisulfid läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

10



Man geht hierbei zweckmäßig von konzentrierten Lösungen aus (Gehalt an Nitrit und Bisulfid z.B. 40 Gew.-%); jedoch setzen sich auch verdünntere Lösungen im entsprechenden Molverhältnis vollständig um. Die Reaktionstemperaturen liegen dabei zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, insbesondere zwischen 40 und 50°C. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, z.B. Stickoxid, während bei niederen Temperaturen die Reaktion zu langsam abläuft und das Nitrit u. U. nicht vollständig abreagiert. Vorzugsweise werden Molverhältnisse Sulfid/Nitrit von 1,0 bis 1,1 verwendet. Höhere Überschüsse an Bisulfid (z.B. Verhältnis Sulfid/Nitrit von 1,5 oder höher) führen zu einem höheren SO<sub>2</sub>-Gehalt im Distickstoffmonoxid bei gleichzeitiger Verringerung des NO-Gehaltes.

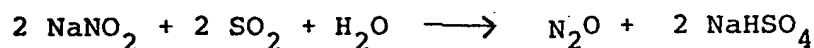
Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in einem weiten Druckbereich durchführen, beispielsweise bei Drucken von 1 bis 10 bar. Bei Anwendung erhöhter Drucke läßt sich dabei das Distickstoffmonoxid bereits in verdichteter Form gewinnen.

Zur Einstellung des pH-Wertes von 0 bis 3 eignen sich starke Säuren wie Salz- und Salpetersäure und vorzugsweise Schwefelsäure. Die Reaktion läßt sich diskontinuier-

- lich oder vorzugsweise kontinuierlich betreiben. Bei der kontinuierlichen Fahrweise werden Nitritlösung, Sulfatlösung und Säure im entsprechenden Mengenverhältnis in einen Reaktor (Rührkessel, Kolonne) eingespeist.
- 5 Die Reaktionswärme wird durch Kühlung abgeführt. Das entstehende Distickstoffmonoxid enthält ca. 50 bis 90 %  $N_2O$  und ist durch  $N_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$  und Wasserdampf noch verunreinigt. Bei Einsatz von technischer Natriumnitritlauge (Gehalt an Natriumcarbonat ca. 0,5 %) enthält
- 10 das entstehende Gas auch  $CO_2$ . Das entstehende Gas wird in bekannter Weise durch Waschen mit Natronlauge und alkalischer Permanganatlösung von den genannten Gasen befreit und anschließend getrocknet. Stickstoff wird durch Rektifikation des unter Druck verflüssigten Distickstoff-
- 15 monoxids entfernt.

Als anorganische  $SO_2$ -Quelle eignet sich insbesondere Schwefeldioxid selbst. Bei Einsatz von Natriumnitrit läßt sich diese Variante durch folgende Reaktions-

20 gleichung beschreiben:



- Man verwendet vorteilhaft verdünnte oder mäßig
- 25 konzentrierte, z.B. 5 bis 20 gewichtsprozentige Natriumnitritlösungen. Mit Lösungen höherer Konzentration kann sich vorübergehend festes Natriumsulfat bilden, das zu unerwünschten Begleiterscheinungen Anlaß gibt (Verstopfung von Leitungen). Ferner nimmt bei dieser
- 30 Variante der Anteil des als Nebenprodukt gebildeten Stickoxids mit der Konzentration der Nitritlösung zu.

- Das Schwefeldioxid wird vorzugsweise als reines Gas eingesetzt; es kann aber auch mit im Kreislauf ge-
- 35 führtem Distickstoffmonoxid verdünnt in die Reaktionsmischung eingeführt werden. Da die Reaktion stark exotherm ist, und die entstehende Wärme durch Kühlung abge-

- führt werden muß, kann es von Vorteil sein, das Schwefeldioxid in flüssiger Form einzuführen. Bei Anwendung von Schwefeldioxid liegen die Reaktionstemperaturen vorzugsweise zwischen 20 und 40°C. Das Molverhältnis
- 5 Nitrit/SO<sub>2</sub> soll dabei entsprechend der Reaktionsgleichung etwa 1 : 1 betragen.

- Auch bei Verwendung von SO<sub>2</sub> läßt sich das Verfahren diskontinuierlich, vorzugsweise aber kontinuierlich betreiben.
- 10 Bei der kontinuierlichen Fahrweise wird beispielsweise Natriumnitritlösung in einem mit SO<sub>2</sub> begasten Rührkessel eingespeist, wobei die Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wird. Das entweichende Distickstoffmonoxid wird im Gegenstrom über eine Kolonne mit der zulaufenden
- 15 NaNO<sub>2</sub>-Lösung gewaschen und dadurch von SO<sub>2</sub> befreit. Durch Messung des Redoxpotentials im Reaktionsgefäß läßt sich der Zulauf der Natriumnitritlösung in das Reaktionsgefäß regeln und ein Überschuß an Nitrit vermeiden.
- 20 Man kann auch in einer Kolonne die Natriumnitrit-Lösung am Kopf und das SO<sub>2</sub>-Gas im Gegenstrom unten zuführen, wobei man durch intensive Kühlung dafür sorgen muß, daß die Reaktionswärme abgeführt wird. Bei dieser Gegenstromvariante kann die ausreagierte Lösung noch
- 25 gelöstes Schwefeldioxid enthalten, sowie andere stickstoffhaltige reduzierende Stoffe, wie Hydroxylamin (ca. 1 bis 3 Mol.-%, bezogen auf eingesetztes Nitrit). Im allgemeinen enthält die ausreagierte Lösung bei geeigneter Reaktionsführung jedoch weder Nitrit, noch
- 30 Bisulfit. Sie besteht bei Einsatz von Natriumsalzen im wesentlichen aus einer sauren wässrigen Lösung von Natriumsulfat, aus der in bekannter Weise Glaubersalz oder wasserfreies Natriumsulfat durch Kristallisation gewonnen werden kann.
- 35
- Das Verfahren ist besonders dann wirtschaftlich, wenn man als anorganisches Nitrit die bei der alkalischen Absorp-

tion von nitrosehaltigen Abgasen anfallenden Lösungen einsetzt, die neben Nitrit noch Nitrat enthalten. Ebenso lassen sich Natriumbisulfit-Lösungen, die aus schwefeldioxidhaltigen Abgasen bei der Gaswäsche mit Natronlauge anfallen, auf diese Weise beseitigen und verwerten. Distickstoffmonoxid (Lachgas) wird in der Anästhesie als Narkosemittel verwendet. Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10 Beispiel 1:

Als Reaktionsgefäß wurde ein ummanteltes 2 l-Rührgefäß mit Überlauf verwendet. Mittels Dosierpumpen wurden in das Gefäß stündlich 400 ml einer 7,77 molaren Natriumnitritlösung und 620 ml einer 5,13 molaren Natriumbisulfitlösung eingespeist (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,04). Der pH-Wert wurde durch geregelten Zulauf von 3 molarer Schwefelsäure bei 0,5 gehalten, wofür stündlich etwa 400 ml dieser Säure benötigt wurden. Die Temperatur im Reaktionsgefäß wurde durch Mantelkühlung mit Kühlwasser auf 40°C gehalten. Es entwickelten sich stündlich 42,8 l wasserdampfgesättigtes Distickstoffmonoxid von 20°C und 1,013 bar. Die ablaufende Lösung war frei von Nitrit.

25

Beispiel 2:

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden stündlich 390 ml 7,77 molare technische  $\text{NaNO}_2$ -Lösung und 630 ml 5,13 molare  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung zudosiert (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,06). Der pH-Wert wurde durch geregelten Zulauf von ca. 200 ml/h 3 molarer Schwefelsäure auf 0,9 eingestellt. Die Temperatur betrug 40°C. Es wurden pro Stunde 37,1 l Distickstoffmonoxid (feucht; 20°C und 1,013 bar) entwickelt. Das trockene Gas hatte folgende Zusammensetzung:  $\text{N}_2\text{O}$  90 %; NO 7,6 %;  $\text{CO}_2$  2,1 %;  $\text{N}_2$  0,58 %;  $\text{SO}_2$  0,1 %. Die ablaufende Lösung war nitritfrei.

Beispiel 3

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden bei 40°C stündlich 400 ml 7,77 molare  $\text{NaNO}_2$ -Lösung und 630 ml 5,13 molare  $\text{NaHSO}_3$  Lösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,04). Der pH-Wert wurde durch  
5 geregelten Zulauf von ca. 90 ml/h 3 molarer Schwefelsäure auf 1,9 eingestellt. Es wurden pro Stunde 43,7 l Distickstoffmonoxid (feucht; 20°C und 1,013 bar) entwickelt. Die ablaufende Lösung enthielt noch geringe Mengen an Nitrit.

10

Beispiel 4:

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden stündlich 400 ml 7,77 molare  $\text{NaNO}_2$ -Lösung und 620 ml  
15 5,13 molare  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,02). Die Temperatur wurde durch einen Umlaufthermostaten bei 80°C gehalten. Der pH-Wert wurde durch geregelten Zulauf von ca. 230 ml/h  
3 molarer Schwefelsäure auf 1,1 eingestellt. Die stündlich  
20 entwickelte Gasmenge betrug 40,5 l (feucht; 20°C und 1,013 bar). Das trockene Gas besaß folgende Zusammensetzung:  $\text{N}_2\text{O}$  71 %;  $\text{NO}$  14 %;  $\text{CO}_2$  1,7 %;  $\text{N}_2$  4,7 %;  $\text{SO}_2$  7,9 %. Die ablaufende Lösung war nitritfrei.

25 Beispiel 5:

In der Apparatur nach Beispiel 1 wurden stündlich 385 ml einer 7,77 molaren Natriumnitritlösung und 860 ml einer 5,13 molaren Natriumbisulfitlösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,48). Die Temperatur be-  
30 trug 40°C, der pH-Wert wurde durch Zulauf von ca. 260 ml/h 3 molarer Schwefelsäure auf 0,8 eingestellt. Es entwickelten sich pro Stunde 33,7 l Distickstoffmonoxid (feucht; 20°C und 1,013 bar). Das trockene Gas besaß  
35 folgende Zusammensetzung:  $\text{N}_2\text{O}$  84 %;  $\text{NO}$  2,0 %;  $\text{CO}_2$  2,2 %;  $\text{N}_2$  2,0 %;  $\text{SO}_2$  9,1 %. Die ablaufende Lösung war nitritfrei.



Beispiel 6:

In der Apparatur nach Beispiel 1 wurden stündlich 400 ml einer 7,77 molaren Natriumnitritlösung und 885 ml einer 5,13 molaren Natriumbisulfitlösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,46). Die Temperatur betrug 40°C, der pH-Wert wurde durch Zulauf von ca. 210 ml/h 3 molarer Schwefelsäure auf 2,0 eingestellt. Es entwickelten sich pro Stunde 28,6 l Distickstoffmonoxid (feucht; 20°C und 1,013 bar). Die ablaufende Lösung war nitritfrei.

10

Beispiel 7:

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden stündlich 320 ml 7,77 molare  $\text{NaNO}_2$ -Lösung und 600 ml 5,13 molare  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,24). Der pH-Wert wurde durch geregelten Zulauf von ca. 190 ml/h 3 molarer Schwefelsäure auf 0,8 eingestellt. Durch Kühlung der Reaktionsmischung mit einer Kühlflüssigkeit aus einem Kälthelostat wurde die Reaktionstemperatur auf +14°C gehalten. Es entwickelten sich stündlich 19,7 l Gas (feucht; 20°C und 1,013 bar). Das trockene Gas besaß folgende Zusammensetzung:  $\text{N}_2\text{O}$  90 %;  $\text{NO}$  2,7 %;  $\text{CO}_2$  3,1;  $\text{N}_2$  4,9 %;  $\text{SO}_2$  0,77 %. In der Reaktionsmischung kristallisierte Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) aus. Von Zeit zu Zeit wurde ein entsprechender Anteil Suspension abgelassen. In der überstehenden Lösung war noch ca. 1 Äquivalent pro Liter an reduzierenden Stoffen enthalten (Hydroxylamin).

30

Beispiel 8:

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden stündlich 400 ml einer 7,77 molaren  $\text{NaNO}_2$ -Lösung und 620 ml einer 5,13 molaren  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung umgesetzt (Molverhältnis Bisulfit : Nitrit = 1,02). Durch Beheizung

des Gefäßmantels mit Niederdruckdampf wurde im Reaktionsgefäß eine Temperatur von 98°C erreicht. Der pH-Wert wurde durch geregelten Zulauf von ca. 260 ml/h 1 molarer Schwefelsäure auf 1,5 eingestellt. Die stündlich entwickelte Gasmenge betrug 45,2 l (feucht; 35°C und 1,013 bar). Das trockene Gas besaß folgende Zusammensetzung:  $\text{N}_2\text{O}$  66 %;  $\text{NO}$  31 %;  $\text{CO}_2$  2,1 %;  $\text{N}_2$  0,22 %;  $\text{SO}_2$  unter 0,1 %. In der Reaktionsmischung kristallisierte wasserfreies Natriumsulfat aus. Von Zeit zu Zeit wurde ein entsprechender Anteil Suspension abgelassen. In der überstehenden Lösung waren noch 0,085 Äquivalente pro Liter an reduzierenden Stoffen enthalten (Hydroxylamin).

#### Beispiel 9:

- 15 In eine ummantelte Glockenbodenkolonne aus Glas mit 50 mm Innendurchmesser und 5 Böden wurden mittels einer Dosierpumpe am Kopf 250 ml/h einer 2 molaren Natriumnitritlösung (hergestellt durch Verdünnen einer 40 %igen
- 20 technischen Natriumnitritlösung der Zusammensetzung 37 - 41 %  $\text{NaNO}_2$ , 2-3 %  $\text{NaNO}_3$ , ca. 0,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und ca. 0,1 %  $\text{NaOH}$  mit Wasser) aufgegeben. Am Fuß der Kolonne wurden 11,2 l/h  $\text{SO}_2$  im Normzustand zugeführt. Durch Adjustieren der Reaktanden wurde die Reaktionszone auf
- 25 dem mittleren und dem darunterliegenden Kolonnenboden gehalten. Die Reaktionswärme wurde durch Kühlung des Kolonnenmantels mit Wasser (Wassertemperatur +15°C) abgeführt. Es entwickelten sich 7,4 l/h wasserdampfgesättigtes Distickstoffmonoxid von 20°C und 1,013 bar.
- 30 Das trockene Gas enthielt 52 %  $\text{N}_2\text{O}$ , 46 %  $\text{NO}$ , 1,4 %  $\text{CO}_2$  und 1,1 %  $\text{N}_2$ . Die ablaufende Natriumbisulfatlösung vom pH-Wert 0,3 war mit  $\text{SO}_2$  gesättigt.

#### Beispiel 10:

- 35 Als Reaktionsgefäß wurde ein ummanteltes 2 l-Rührgefäß mit Überlauf verwendet. In die vorgelegte, ausreagierte Natriumbisulfatlösung wurden stündlich 22,4 l  $\text{SO}_2$  im

Normzustand eingeleitet. Eine 2-molare Natriumnitritlösung wurde aus einem Tropftrichter mit Magnetventil zugeführt. Das Redoxpotential der Lösung wurde mit einer Platinelektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode  
5 gemessen und steuerte das Magnetventil in der Weise, daß bei einer Potentialdifferenz von weniger als 350 mV das Ventil geöffnet wurde. Auf diese Weise wurden stündlich ca. 500 ml 2-molare Natriumnitritlösung zudosiert. Die Reaktionswärme wurde durch Mantelkühlung  
10 mit Kühlwasser abgeführt. Die Reaktionstemperatur lag bei 20°C. Die stündlich entwickelte Gasmenge betrug 12,7 l (feucht; 20°C und 1,013 bar). Das trockene Gas hatte folgende Zusammensetzung: 92 %  $N_2O$ ; 5,9 %  $NO$ ; 0,39 %  $N_2$ , 0,67 %  $SO_2$  und 1,8 %  $CO_2$ .

15

#### Beispiel 11:

Die ablaufende Natriumbisulfatlösung vom pH-Wert 0,4 wies nur einen schwachen Geruch nach  $SO_2$  auf. Nach Ausblasen des gelösten  $SO_2$  mit Stickstoff wurde ein Teil  
20 der Lösung mit 0,1 n  $KMnO_4$ -Lösung titriert. Die Lösung enthielt 0,085 Äquivalente pro Liter an reduzierenden Substanzen (Hydroxylamin).

#### 25 Beispiel 12:

Es wurde das gleiche Reaktionsgefäß wie in Beispiel 10 verwendet, nur wurde das entwickelte Gas über eine ummantelte Glockenbodenkolonne mit 5 Böden und 50 mm Innendurchmesser geleitet, wo es im Gegenstrom mit der  
30 zulaufenden Natriumnitritlösung gewaschen und von  $SO_2$  befreit wurde. Der Ablauf der Kolonne wurde wie die Natriumnitritlösung in Beispiel 2 über das gesteuerte Magnetventil in das Reaktionsgefäß eingeleitet, während die frische Natriumnitritlösung in der gleichen Menge  
35 mittels einer Dosierpumpe auf den Kopf der Kolonne aufgegeben wurde. Reaktionsgefäß und Kolonne wurden mit Kühlwasser gekühlt. Die Temperatur im Reaktionsgefäß lag

bei 20°C. Die stündlich dosierten Mengen betrugen 22,4 l  $\text{SO}_2$  im Normzustand und 580 ml 2-molare Natriumnitritlösung. Am Kopf der Kolonne wurden 14,5 l/h Distickstoffmonoxid (feucht; 20°C und 1,013 bar) abgenommen. Das

5 trockene Gas enthielt 88 %  $\text{N}_2\text{O}$ , 10 % NO, 0,36 %  $\text{N}_2$  und 2,1 %  $\text{CO}_2$ . Die ablaufende Lösung wurde nach Ausblasen des  $\text{SO}_2$  mit 0,1 n  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert. Sie enthielt 0,054 Äquivalente pro Liter an reduzierenden Substanzen (Hydroxylamin).

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid,  
dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wässrige  
Lösung mit pH-Werten von 0 bis 3 ein anorganisches  
Nitrit und eine anorganische SO<sub>2</sub>-Quelle zugibt und  
5 dabei Molverhältnisse Nitrit/Sulfit von 1:1 bis  
1:1,5 verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man bei Temperaturen von 0 bis 100°C arbeitet.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als anorganische SO<sub>2</sub>-Quelle Schwefeldioxid  
verwendet.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das entstehende Gas durch Waschen mit Lauge und  
alkalischer Permanganat-Lösung gereinigt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Zugabe des anorganischen Nitrits über das  
Redoxpotential der wässrigen Lösung gesteuert wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**